

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/014393

04.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 3 0 日  
Date of Application:

REC'D 26 NOV 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 0 8 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [J P 2 0 0 3 - 3 4 0 8 1 9]

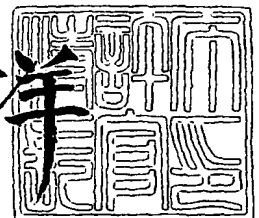
出 願 人            三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】	特許願	
【整理番号】	P150515000	
【提出日】	平成15年 9月30日	
【あて先】	特許庁長官 殿	
【国際特許分類】	C08L 25/00	
【発明者】		三菱レイヨン株式会社中央技術
【住所又は居所】	広島県大竹市御幸町 20番1号	
	研究所内	
【氏名】	鍋島 泰彦	
【発明者】		三菱レイヨン株式会社中央技術
【住所又は居所】	広島県大竹市御幸町 20番1号	
	研究所内	
【氏名】	小白井 厚典	
【特許出願人】		
【識別番号】	000006035	
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社	
【代表者】	皇 芳之	
【手数料の表示】		
【予納台帳番号】	010054	
【納付金額】	21,000円	
【提出物件の目録】		
【物件名】	特許請求の範囲 1	
【物件名】	明細書 1	
【物件名】	要約書 1	

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

芳香族ビニル単量体単位 (a 1) 0.5～99.5 質量%、エステル基がフェニル基または置換フェニル基である (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (a 2) 0.5～99.5 質量%、その他の単量体単位 (a 3) 0～40 質量% (a 1～a 3 の合計が 100 質量%) とからなり、その重量平均分子量が 5000～200000 である重合体 (A) からなるエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤。

**【請求項 2】**

重合体 (A) が、芳香族ビニル単量体単位 (a 1) 50～99.5 質量%と、エステル基がフェニル基または置換フェニル基である (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (a 2) 0.5～50 質量%とからなる重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤。

**【請求項 3】**

(メタ) エステル系単量体単位 (a 2) がフェニルメタクリレート単量体単位であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤。

**【請求項 4】**

重合体 (A) が、懸濁重合または乳化重合により得られたものであることを特徴とする請求項 1～3 記載の何れか 1 項記載のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤。

**【請求項 5】**

エンジニアリングプラスチック (B) に、請求項 1～4 記載の何れか 1 項記載のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 6】**

エンジニアリングプラスチック (B) 100 質量部に、エンジニアリングプラスチック用流動性向上剤 0.1～20 質量部を配合してなる請求項 5 記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 7】**

エンジニアリングプラスチック (B) が、ポリカーボネート系樹脂であることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 8】**

請求項 5～7 の何れか 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られた成形品。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】エンジニアリングプラスチック用流動性向上剤およびこれを含有する熱可塑性樹脂組成物ならびにその成形品

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、優れた流動性改良性と耐薬品性改良性を発現するエンジニアリングプラスチック樹脂用流動性向上剤、およびこれを用いた流動性、耐剥離性、耐熱性、耐薬品性、さらには透明性にも優れた熱可塑性樹脂組成物、並びにこれを用いた成形品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エンジニアリングプラスチックは、その優れた機械強度、耐熱性、電気特性、寸法安定性などにより、OA（オフィスオートメーション）機器、情報・通信機器、電気・電子機器、家庭電化機器、自動車分野、建築分野等の様々な分野において幅広く利用されている。しかしながら、例えばポリカーボネート樹脂の場合、非晶性であるがため、成形加工温度が高く熔融流動性に劣る、さらには耐薬品性に劣るという問題点を有している。

## 【0003】

一方、近年においては、それらの成形品が、大型化、薄肉化、形状複雑化、高性能化、環境問題等に伴って、ポリカーボネート樹脂の優れた特徴を損なうことなく熔融流動性を向上させ、射出成形性を高める樹脂改質剤およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物が求められている。

## 【0004】

ポリカーボネート樹脂の特徴（耐熱性、透明性等）を損なうことなく熔融流動性を改良する方法としては、マトリクス樹脂であるポリカーボネート樹脂自体を低分子量化する方法が一般的である。また、特定のスチレン系樹脂とのポリマーアロイ化による流動性改良（例えば特許文献1、2）、特定のメタクリレート系樹脂とのポリマーアロイ化による流動性改良（例えば特許文献3）が提案されている。

## 【0005】

また、さらなる流動性の改良を目的として、ポリエステルオリゴマーを添加する方法（例えば特許文献4）、ポリカーボネートのオリゴマーを添加する方法（例えば特許文献5）、低分子量のスチレン系共重合体を添加する方法（例えば特許文献6～8）が提案されている。

【特許文献1】特公昭59-42024号公報

【特許文献2】特開昭62-138514号公報

【特許文献3】特許2622152号公報

【特許文献4】特公昭54-21455号公報

【特許文献5】特開平3-24501号公報

【特許文献6】特公昭52-784号公報

【特許文献7】特開平11-181197号公報

【特許文献8】特開平2000-239477号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、上記の従来法においては、ある程度の熔融流動性が改良されるものの次のような問題点があった。

## 【0007】

第一に、ポリカーボネート樹脂の分子量を低分子量化する方法は、流動性が大きく向上するものの、必要以上の分子量低下はポリカーボネートの優れた耐熱性や耐薬品性を損なう。また、耐衝撃性が著しく低下することからも、ポリカーボネート樹脂の優れた特性を保持したまま低分子量化により熔融流動性を向上させるには限界がある。

## 【0008】

また、特定のスチレン系共重合体や特定のアクリル系共重合体とポリマーアロイ化する方法においては、耐剥離性と流動性バランスが、未だ不十分である。更に特定のスチレン系共重合体を用いる方法は熔融流動性に優れるものの、相溶性が未だ不十分のため成形品に表層剥離が生じやすく、外観や機械物性が大きく低下する。また、特定のアクリル系共重合体は相溶性に優れ、透明性が良好であるが、熔融流動性の改良効果が小さいため、近重合体は相溶性に優れ、透明性が良好であるが、熔融流動性の改良効果が小さいため、近年要求される熔融流動性の向上効果を得るにはアクリル系共重合体の配合が多くする必要があり、耐熱性や耐衝撃性等のポリカーボネートの優れた特徴を保持したまま流動性を向上させるには限界がある。

#### 【0009】

また、ポリエステルオリゴマーを添加する方法やポリカーボネートオリゴマーを添加する方法は、流動性の改良には有効であるものの、ポリカーボネートの優れた耐熱性や耐衝撃性が著しく低下するという問題がある。

#### 【0010】

更に低分子量のスチレン系共重合体を添加する方法では、少量添加である程度の耐熱性を保持したままで熔融流動性の改良が可能であるものの、未だ相溶性が不十分であるため、成形品に表層剥離が生じやすく、それに伴う衝撃強度、実用上重要なウエルド外観、面衝撃が充分でないという問題点を残している。

#### 【0011】

以上のことから、従来技術においては、そのいずれもがポリカーボネートに代表されるエンジニアリングプラスチックの優れた特性を損なうことなく、熔融流動性を改良するという点では未だ不十分であった。

#### 【0012】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、エンジニアリングプラスチックの耐熱性、耐剥離性、さらには透明性等を損なうことなく、その熔融流動性（成形加工性）と耐薬品性を向上させることができる流動性向上剤、およびこれを用いた樹脂組成物、並びにこれを用いた製品を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

即ち、本発明のうち、第1の発明の要旨は、芳香族ビニル単量体単位(a1) 0.5～99.5質量%、エステル基がフェニル基または置換フェニル基である(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a2) 0.5～99.5質量%、その他の単量体単位(a3) 0～40質量%(a1～a3の合計が100質量%)とからなり、その重量平均分子量が5000～200000である重合体(A)からなるエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤にある。

#### 【0014】

また、第2の発明の要旨は、エンジニアリングプラスチック(B)に、前記エンジニアリングプラスチック用流動性向上剤を配合してなる熱可塑性樹脂組成物にある。

#### 【0015】

更に第3の発明の要旨は、前記熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られた成形品にある。

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

本発明のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤によれば、ポリカーボネート樹脂に代表されるエンジニアリングプラスチックと熔融成形時に相分離挙動を有し、成形品の使用温度領域では耐剥離性が良好なレベルの相溶性（親和性）を有している。これにより、本流動性向上剤は、エンジニアリングプラスチックに配合して用いることで、エンジニアリングプラスチックの耐熱性、耐剥離性等を損なうことなく、従来にない著しい熔融流動性（成形加工性）と耐薬品性を付与することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】

本発明のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤（以下、単に流動性向上剤という）は、芳香族ビニル単量体単位（a1）0.5～99.5質量%、エステル基がフェニル基、または置換フェニル基である（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（a2）0.5～99.5質量%、その他の単量体単位（a3）0～40質量%（a1～a3の合計が100質量%）とからなり、その重量平均分子量が5000～200000である共重合体からなる。

【0019】

この様な流動性向上剤は、ポリカーボネート樹脂に代表されるエンジニアリングプラスチックと熔融成形時に相分離挙動を有し、成形品の使用温度領域では耐剥離性が良好なレベルの相溶性（親和性）を有しており、エンジニアリングプラスチックの特徴（耐熱性、耐剥離性等）を損なうことなく、従来にない著しい熔融流動性（成形加工性）改良効果と耐薬品性改良効果を発現する。

【0020】

共重合体中が芳香族ビニル単量体単位（a1）を所定量含有することにより、優れた流動性と耐薬品性改良効果を発現する流動性向上剤となる。

【0021】

芳香族ビニル単量体単位（a1）を構成する芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上併用することができる。これらの中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。

【0022】

共重合体中の芳香族ビニル単量体単位（a1）の含有量は0.5～99.5質量%である。芳香族ビニル単量体単位（a1）の含有量が、99.5質量%を越えるとエンジニアリングプラスチックとの相溶性が不十分となることから、その混合物の成形品は層状剥離を引き起こし、概観や機械特性を損なう場合がある。また、芳香族ビニル単量体単位（a1）の含有量が、0.5質量%未満であると、エンジニアリングプラスチックと相溶性がよすぎるため、熔融時に著しい流動性向上効果をもたらす相分離挙動を十分に形成することができない場合があるとともに、耐薬品性の改良効果が低下する傾向にある。

【0023】

これらのバランスを考えると、共重合体中の芳香族ビニル単量体単位（a1）の含有量は、95質量%以下が好ましく、さらに好ましくは90質量%以下である、最も好ましくは85質量%以下である。

【0024】

また、この含有量は10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上であり、最も好ましくは70質量%以上である。

【0025】

本発明の流動性向上剤に用いる共重合体は、エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（a2）を含有する。共重合体がこの単量体単位を所定量含有することで、優れた相溶性（耐剥離性）改良効果を発現する流動性向上剤となる。

【0026】

エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（a2）を構成する単量体としては、フェニル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、プロモフェニル（メタ）アクリレート、ジプロモフェニル（メタ）アクリレート、2,4,6-トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、モノクロルフェニル（メタ）アクリレート、ジクロルフェニル（メタ）アクリレート、トリクロルフェニル（メタ）アクリレート等を挙げられ、これらを単独あるいは2種以

上併用することができる。これらの中でもフェニルメタクリレートが特に好ましい。

**【0027】**

共重合体中の、エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(a2)の含有量は、0.5~99.5質量%であることが必要である。

**【0028】**

エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a2)の含有量が、0.5質量%未満であると、エンジニアリングプラスチックとの相溶性が不十分となることから、流動性向上剤とエンジニアリングプラスチックとを配合した樹脂組成物を成形した成形品が層状剥離を引き起こし、概観や機械特性を損なう場合がある。

**【0029】**

また、エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a2)の含有量が、99.5質量%を越えるとエンジニアリングプラスチックと相溶性がよすぎるため、熔融時に著しい流動性向上効果をもたらす相分離挙動を十分に形成することができない場合がある。

**【0030】**

これらのバランスを考えるとエステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a2)の使用量は、90質量%以下が好ましく、より好ましくは80質量%以下であり、さらに好ましくは50質量%以下、最も好ましくは30質量%以下である。

**【0031】**

また、前記使用量は5質量%以上であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上、最も好ましくは15質量%以上である。

**【0032】**

本発明の流動性向上剤に用いる重合体は、上述の特徴を損なわない範囲において、必要に応じて、芳香族ビニル単量体や、フェニル基または置換フェニル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体と共重合可能な他の単量体由来する、他の単量体単位(a3)を0~40質量%を含んでも良い。

**【0033】**

他の単量体単位(a3)を構成する単量体は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体であり、具体的にメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の反応性官能基を有する(メタ)アクリレート、安息香酸ビニル、酢酸ビニル、無水マレイン酸等の共重合可能な成分を1種または2種以上を重合体中0~40質量%の範囲内で用いることができる。

**【0034】**

上記単量体の含有量が40質量%を超えると、エンジニアリングプラスチックに流動性向上剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の流動性と耐薬品性改良効果が低下する傾向にある。

**【0035】**

共重合体中の他の単量体単位(a3)の好ましい含有量は、30質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下であり、最も好ましくは5質量%以下である。

**【0036】**

本発明の流動性向上剤は、ポリカーボネートに代表されるエンジニアリングプラスチックとの相溶性に優れることからその混合物の透明性は良好であるが、共重合体を、芳香族ビニル単量体単位(a1)とエステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する(

メタ) アクリル酸エステル単量体 (a2) の二成分系とし、更にこれらの含有量を、特定範囲内とすることで、極めて高度な透明性を発現させることが可能となる。

**【0037】**

この範囲は共重合体中の芳香族ビニル単量体単位 (a1) が 0.5~40 質量% であつて、エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (a2) が 60~99.5 質量% (両者の合計量が 100 質量%) とした場合、共重合体中の芳香族ビニル単量体単位 (a1) が 60~99.5 質量% であつて、エステル基がフェニル基、または置換フェニル基を有する (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (a2) が 0.5~40 質量% である場合の 2 つがある。

**【0038】**

また、本発明のエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤に用いる共重合体の重量平均分子量は 5000~200000 である。

**【0039】**

重量平均分子量が 5000 未満であると、相対的に低分子量物が多くなるため、耐熱性や剛性等の種々の機能を低下させる可能性がある。また、熔融成形時の発煙、ミスト、機械汚れ、フィッシュアイやシルバー等の成形品の外観不良といった問題が発生する可能性も高くなる恐れがある。上記範囲において、高温時の透明性 (ヘイズの温度依存性) が良好なものが必要な場合は、質量平均分子量が分子量が高い方が好ましく、好ましい質量平均分子量は 10000 以上であり、より好ましくは 15000 以上であり、さらに好ましくは 30000 以上であり、最も好ましくは 50000 以上である。

**【0040】**

また、上記質量平均分子量が 200000 を越えると、流動性向上剤を添加した樹脂組成物の熔融粘度も高くなり、十分な流動性改質効果が得られない可能性がある。

**【0041】**

著しい流動性向上効果が必要な場合は、質量平均分子量が低い方が好ましく、15000 以下とするのがよく、より好ましくは 12000 以下であり、さらに好ましくは 10000 以下であり、最も好ましくは 8000 以下である。

**【0042】**

本発明の流動性向上剤を得るための重合方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等が挙げられるが、回収方法が容易である点で懸濁重合法、乳化重合法が好ましい。ただし乳化重合法の場合は、熱可塑性樹脂中に残存塩がエンジニアリングプラスチックに熱分解を引き起こす恐れがあるためカルボン酸塩乳化剤等を使用し、酸析凝固等により回収をすることが好ましい。

**【0043】**

以上説明したように、本発明の流動性向上剤をエンジニアリングプラスチックと共に用いた場合、エンジニアリングプラスチックが本来有する、耐熱性、耐剥離性、さらには透明性等の優れた特性が損なわれることなく、流動性 (成形加工性) と耐薬品性を向上することができる。

**【0044】**

本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いるエンジニアリングプラスチック (B) としては、従来より知られている各種の熱可塑性エンジニアリングプラスチックであれば特に制限はなく、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系重合体、シンジオタクチックポリスチレン、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のナイロン系重合体、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール等を例示することができる。

**【0045】**

また、高度に耐熱性に優れ、熔融流動性が必要とされる耐熱 ABS 等の特殊なスチレン系樹脂や耐熱アクリル系樹脂なども系耐熱等を本発明におけるエンジニアリングプラスチック



ックとして例示することができる。これらの中でも、流動性改良効果を考慮すると、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート等が好ましく、ポリカーボネートがより好ましい。また、これらは、単独または2種以上を用いることができる。

#### 【0046】

また、上記ポリカーボネートとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン（すなわちビスフェノールA）系ポリカーボネート等の4, 4'-ジオキシジアリールアルカン系ポリカーボネートが挙げられる。

#### 【0047】

上記エンジニアリングプラスチック（B）の分子量は、所望に応じて適宜決定すればよく、本発明において特に制限はない。ただし、エンジニアリングプラスチック（B）がポリカーボネートの場合、粘度平均分子量は10000～50000であるのが好ましく、15000～30000であるのがより好ましい。

#### 【0048】

エンジニアリングプラスチック（B）は、従来より知られている各種の方法で製造することができる。例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン系ポリカーボネートを製造する場合には、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンを原料として用い、アルカリ水溶液および溶剤の存在下にホスゲン吹き込んで反応させる方法や、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンと炭酸ジエステルとを、触媒の存在下にエステル交換させる方法が挙げられる。

#### 【0049】

また、本発明のエンジニアリングプラスチック（B）には、エンジニアリングプラスチックが本来有する優れた耐熱性、耐衝撃性、難燃性等を損なわない範囲、具体的にはエンジニアリングプラスチック100質量部に対して50質量部以下の範囲で、ABS、HIPS、PS、PAS等のスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エラストマー等のエンジニアリングプラスチック以外の熱可塑性樹脂を配合したエンジニアリングプラスチック系ポリマーアロイを使用することも可能である。

#### 【0050】

流動性向上剤（A）とエンジニアリングプラスチック（B）の配合割合は、所望の物性に依りて適宜決定すればよく、本発明において特に制限はないが、エンジニアリングプラスチックの性能（耐熱性、衝撃強度等）を低下させることなく有効な流動性改良効果を得るためには、エンジニアリングプラスチック100質量部に対して、流動性向上剤（A）0.1～20質量部を配合することが好ましい。流動性向上剤（A）の配合量が0.1質量部未満であると、十分な改良効果得られない恐れがある。また、流動性向上剤（A）の配合量が20質量部を越えるとエンジニアリングプラスチックの優れた機械特性を損なう恐れがある。流動性向上剤（A）の好ましい配合量は1質量部以上であり、より好ましくは2質量部以上であり、更に好ましくは3質量部以上である。また、この配合量は15質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは10質量部以下であり、最も好ましくは7質量部以下である。

#### 【0051】

さらに、本発明のエンジニアリングプラスチック樹脂組成物には、必要に応じて、公知の安定剤、強化剤、無機フィラー、耐衝撃性改質剤、難燃剤、フルオロオレフィン等の添加剤を配合してもよい。例えば、成形品の強度、剛性、さらには難燃性を向上させるために、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などを含有させることができる。さらに、耐薬品性などの改良のためにポリエチレンテレフタレートなどの他のエンジニアリングプラスチック組成物、耐衝撃性を向上させるためのコアシェル2層構造からなるゴム状弾性体等を配合してもよい。

#### 【0052】

エンジニアリングプラスチック（B）と流動性向上剤（A）との配合は、粉体で混合されたものでよく、またエンジニアリングプラスチック（B）と流動性向上剤（A）を加熱混練して得られたものであってもよい。

## 【0053】

この様な配合方法としては、例えば、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、2本ロール、ニーダー、ブラベンダー等を使用する方法が挙げられる。

## 【0054】

また、予め流動性向上剤の比率が大きくなるように、流動性向上剤(A)とエンジニアリングプラスチック(B)とを混合したマスターバッチを調製し、その後マスターバッチとエンジニアリングプラスチック(B)とを再度混合し、所望の組成物を得ることもできる。

## 【0055】

本発明の成形品は、上述した熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られる。

## 【0056】

射出成形する方法は特に限定されるものではなく、公知の方法により行うことができる。

## 【実施例】

## 【0057】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の記載において、「部」および「%」は特に断らない限り「質量部」および「質量%」を意味する。

## 【0058】

(製造例1) 流動性向上剤(A-1)の製造

冷却管および攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、リン酸カルシウム0.4部、蒸留水150部を仕込み、次いでスチレン80部、フェニルメタクリレート20部、AIBN1部、*t*-ブチルメルカプタン0.5部を溶解した混合物を加え、しばらく攪拌後、窒素バブリングを30分実施した。窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌し、さらに90℃で1時間攪拌を行い重合を終了した。沈殿物を分離洗浄後、75℃で24時間乾燥し流動性向上剤(A-1)を得た。質量平均分子量(Mw)は、92000であった。

## 【0059】

(製造例2) 流動性向上剤(A-2)の製造

冷却管および攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに、アニオン系乳化剤(「ラテムルASK」、花王(株)製)(固形分28%)1.0部(固形分)、蒸留水290部を仕込み、窒素雰囲気下に水浴中で80℃まで加熱した。次いで、硫酸第一鉄0.0001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0003部、ロンガリット0.3部を蒸留水5部に溶かして加え、その後スチレン80部、フェニルメタクリレート20部、*t*-ブチルヒドロパーオキシド0.2部、*n*-オクチルメルカプタン0.3部の混合物を180分かけて滴下した。その後60分間攪拌し、重合を終了した。次いで0.7%の割合で溶解した水溶液300部を70℃に加温し攪拌した。この中に得られた重合体エマルションを徐々に滴下して凝固を行った。析出物を分離洗浄後、75℃で24時間乾燥し24時間乾燥し流動性向上剤(A-2)を得た。質量平均分子量(Mw)は、77000であった。

## 【0060】

(製造例3) 流動性向上剤(A-3)の製造

*n*-オクチルメルカプタンの量を0.3部から0.5部に変更する以外は製造例2と同様の方法により流動性向上剤(A-3)を得た。質量均分子量(Mw)は、50000であった。

## 【0061】

(製造例4) 流動性向上剤(A-4)の製造

*n*-オクチルメルカプタンの量を0.3部から1部に変更する以外は製造例2と同様の方法により流動性向上剤(A-4)を得た。質量均分子量(Mw)は、27100であった。

## 【0062】

(製造例5) 流動性向上剤(A-5)の製造

フェニルメタクリレート20部、n-オクチルメルカプタン0.3部をフェニルメタクリレート19部、メチルアクリレート1部、n-オクチルメルカプタン2部に変更する以外は製造例2と同様の方法により流動性向上剤(A-5)を得た。質量均分子量(Mw)は、14300であった。

#### 【0063】

(製造例6) 流動性向上剤(A-6)の製造

モノマー組成スチレン80部、フェニルメタクリレート19部をスチレン60部、フェニルメタクリレート39部に変更する以外は製造例5と同様の方法により流動性向上剤(A-6)を得た。質量均分子量(Mw)は、13800であった。

#### 【0064】

(製造例7) 流動性向上剤(A-7)の製造

モノマー組成スチレン80部、フェニルメタクリレート19部をスチレン25部、フェニルメタクリレート74部に変更する以外は製造例5と同様の方法により流動性向上剤(A-7)を得た。質量均分子量(Mw)は、13800であった。

#### 【0065】

(製造例8) 流動性向上剤(B-1)の製造

モノマー組成スチレン80部、フェニルメタクリレート19部、メチルアクリレート1部をスチレン96部、ブチルアクリレート4部に変更する以外は製造例5と同様の方法により流動性向上剤(B-1)を得た。質量均分子量(Mw)は、14000であった。

#### 【0066】

(製造例9) 流動性向上剤(B-2)の製造

モノマー組成スチレン80部、フェニルメタクリレート20部、n-オクチルメルカプタン0.3部をフェニルメタクリレート74部、メチルメタクリレート25部、メチルアクリレート1部、n-オクチルメルカプタン0.4部に変更する以外は製造例2と同様の方法により流動性向上剤(B-2)を得た。質量均分子量(Mw)は、60000であった。

#### 【0067】

上記製造例1～9で製造した共重合体用の単量体組成、得られた共重合体の質量平均分子量(Mw)、重合様式を表1に示した。

【表1】

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
流動性向上剤		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	B-1	B-2
仕 込 み	St	80	80	80	80	80	60	25	96	
	PhMA	20	20	20	20	19	39	74		74
	MA					1	1	1		1
	BA								4	
	MMA									25
	t-ドデシルメルカプタン	0.5								
	n-オクチルメルカプタン		0.3	0.5	1	2	2	2	2	0.4
	AIBN	1								
重合様式		懸濁	乳化	乳化	乳化	乳化	乳化	乳化	乳化	乳化
質量平均分子量		92000	77000	50000	27100	14300	13800	13800	14000	60000

#### 【0068】

なお、表中の略号は、以下の通りである。

#### 【0069】

St: スチレン、PhMA: フェニルメタクリレート、MA: メチルアクリレート、BA: ブチルアクリレート、MMA: メチルメタクリレート

(実施例1～7、比較例1～3)

得られた流動性向上剤およびポリカーボネート樹脂を表2に示す質量比で混合し、二軸押出機(機種名「TEM-35」、東芝機械製)に供給し、280℃で溶融混練し、エンジニアリングプラスチック組成物を得た。

【0070】

得られた熱可塑性樹脂組成物について、後述する(1)～(5)の評価を行った。その結果を表2に示す。

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
組成	流動性向上剤	A-1	5								
		A-2		5							
		A-3			5						
		A-4				5					
		A-5					5				
		A-6						5			
		A-7							5		
		B-1								5	
		B-2									5
評価結果	PC	95	95	95	95	95	95	95	95	95	100
	溶融流動性(SPL:mm)	310	315	320	335	340	315	290	360	260	255
	耐薬品性(sec)	600以上	600以上	600以上	600以上	600以上	600以上	100	600以上	25	25
	表層剥離性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	荷重たわみ温度(℃)	130	130	129	128	128	128	127	130	126	131
	全光線透過率(%、23℃)	90	90	90	90	90	90	90	88	90	91
	ヘイズ(%、23℃)	0.6	0.6	0.8	0.9	1.4	5	0.7	3.5	0.6	0.4
	ヘイズ(%、100℃)	0.8	0.6	0.8	1.7	4.8	8	0.8	12	0.6	0.4

【0071】

PC:ポリカーボネート樹脂(「ユーピロンH-3000F」、三菱エンジニアリングプラスチック製、粘度平均分子量2万)

(性能評価方法)

(1) 溶融流動性

得られたエンジニアリングプラスチック組成物のスパイラルフロー長さSFLを射出成形機(「IS-100」、東芝機械(株)製)を用いて評価した。なお、成形温度は280℃、金型温度は80℃、射出圧力は98MPaとした。また、成形品の肉厚は2mm、幅は15mmとした。

【0072】

(2) 耐薬品性

得られたエンジニアリングプラスチック組成物を用い、射出成形機(「IS-100」、東芝機械(株)製)により、厚さ2mm、15cm角の平板を作成、これを切断し厚さ2mm、15cm×25cmの成形品を得た。試験片を120℃で2時間アニール処理後、カンチレバー試験を行い、薬品塗布による試験片の破断時間を測定した。測定条件は試験温度23℃、荷重10MPa、溶媒トルエン/イソオクタン=1/1vol%で実施した。

【0073】

(3) 表層剥離(耐剥離性)

成形品の突き出しピン跡にカッターで切り込みを入れ、剥理状態を目視観察した。その結果の評価基準は以下の通りである。

【0074】

○: 剥離なく良好

×: 表層剥離が見られる

(4) 荷重たわみ温度 (耐熱性)

得られたエンジニアリングプラスチック組成物を用い、射出成形機 (「IS-100」、東芝機械 (株) 製) により、肉厚 1/4 インチの成形品を成形した。成形品の荷重たわみ温度を ASTM D648 に準拠して測定した。なお、アニールは行わず、荷重は 1.82 MPa とした。

【0075】

(5) 透明性

得られたエンジニアリングプラスチック組成物を用い、射出成形機 (「IS-100」、東芝機械 (株) 製) により、厚さ 3 mm、5 cm 角の平板の成形品を成形した。

【0076】

成形品の全光線透過率、ヘイズを ASTM D1003 に準拠して 23℃ と 100℃ で測定した。

【0077】

表 2 の結果から明らかなように、実施例 1~7 で得られたエンジニアリング組成物は、耐熱性、耐剥離性さらには透明性を損なうことなく流動性と耐薬品性が著しく向上が見られ、物性バランスに非常に優れていた。

【0078】

一方、比較例 1 で得られたエンジニアリングプラスチック樹脂組成物は、相溶性が不十分のため、良好な耐剥離性が得られなかった。

【0079】

また、比較例 2 で得られたエンジニアリングプラスチック樹脂組成物は、流動性向上剤が芳香族ビニル化合物を含んでおらずかつ相溶性が良すぎるため、十分な流動性と耐薬品性が得られなかった。

【0080】

また、比較例 3 で得られたエンジニアリングプラスチック組成物は、流動性向上剤を含有していないため、十分な流動性と耐薬品性が得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明で得られた流動性向上剤は、エンジニアリングプラスチックに少量添加することにより、エンジニアリングプラスチックの特徴 (透明性、耐熱性、耐剥離性、耐薬品性等) を損なうことなく、著しい溶融流動性 (成形加工性) 改良効果が得ることが可能である。本流動性向上剤を含むエンジニアリングプラスチックは、各種物性に優れかつ溶融流動性 (成形加工性) が良好であることから、より複雑な形状、大型、薄型等の任意の形状の成形品を容易、かつ安定に成形することができ、OA (オフィスオートメーション) 機器、情報・通信機器、電気・電子機器、家庭電化機器、自動車部材、建築部材として工業的に極めて有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 エンジニアリングプラスチックの耐熱性、耐剥離性、さらには透明性等を損なうことなく、その熔融流動性（成形加工性）と耐薬品性を向上させることができる流動性向上剤、およびこれを用いた樹脂組成物、並びにこれを用いた製品を提供すること。

【解決手段】 芳香族ビニル単量体単位（a1）0.5～99.5質量%、エステル基がフェニル基または置換フェニル基である（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（a2）0.5～99.5質量%、その他の単量体単位（a3）0～40質量%（a1～a3の合計が100質量%）とからなり、その重量平均分子量が5000～200000である重合体（A）からなるエンジニアリングプラスチック用流動性向上剤。

【選択図】 なし

特願 2003-340819

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1998年 4月23日  
住所変更  
東京都港区港南一丁目6番41号  
三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**